

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-019973  
(43)Date of publication of application : 02.02.1982

(51)Int.CI. H01M 8/04  
H01M 8/06

(21)Application number : 55-092734  
(22)Date of filing : 09.07.1980

(71)Applicant : HITACHI LTD  
(72)Inventor : TSUTSUMI YASUYUKI  
TSUKUI TSUTOMU  
DOI RYOTA  
SHIMIZU TOSHIO  
TAMURA KOKI

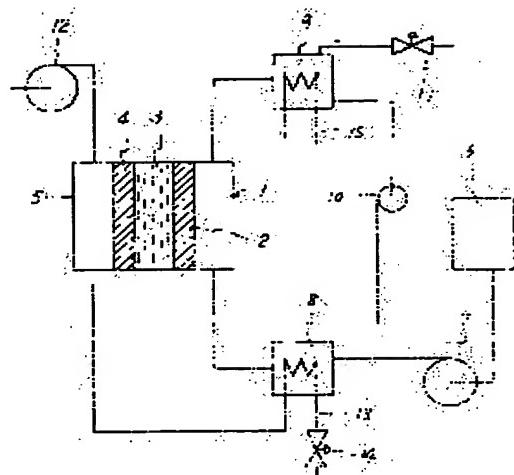
**(54) FUEL CELL SYSTEM**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To increase the current density per unit area of an electrode, and facilitate the recovery of a fuel which has not undergone any reaction by setting the operational temperature of a fuel cell body at over the boiling point of a liquid fuel, and by maintaining the fuel contained in the cell body at a liquid state.

**CONSTITUTION:** A cell body consists of a fuel chamber 1, a fuel electrode 2, an electrolyte 3, an air electrode 4 and an air chamber 5. The temperature of the cell body, which can be maintained constant by adjusting the wind amount of a blower 12, rises according to the heat developed by exothermic reaction carried out in the cell body. The pressure within the fuel chamber 1 is restricted to a given value by controlling both the pressurization with a fuel pump 7 and the depressurization with an adjusting valve 11. The temperature within the fuel chamber 1 is maintained at over the boiling point (65° C) of methanol used as a liquid fuel. A mixture of methanol and sulfuric acid is maintained at a liquid state by applying increased pressure, and circulates through a heat exchanger 9, a fuel recovery pump 10 and a heat exchanger 8.





## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭57-19973

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 8/04  
8/06

識別記号

厅内整理番号  
7268-5H  
7268-5H

⑯ 公開 昭和57年(1982)2月2日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④ 燃料電池システム

② 特願 昭55-92734

③ 出願 昭55(1980)7月9日

④ 発明者 堤泰行  
日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内  
④ 発明者 津久井勤  
日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内  
④ 発明者 土井良太  
日立市幸町3丁目1番1号株式

会社日立製作所日立研究所内

④ 発明者 清水利男  
日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内  
④ 発明者 田村弘毅  
日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内  
④ 出願人 株式会社日立製作所  
東京都千代田区丸の内1丁目5  
番1号  
④ 代理人 弁理士 高橋明夫

明細書

発明の名称 燃料電池システム

特許請求の範囲

1. 液体燃料を直接燃料として使用する燃料電池システムにおいて、燃料電池本体の動作温度が前記液体燃料の沸点以上であり、燃料電池本体内における燃料は液体状に維持されていることを特徴とする燃料電池システム。
2. 前記燃料電池本体内は、加圧状態にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の燃料電池システム。
3. 前記燃料電池本体と連結され、この燃料電池本体から排出される未反応燃料と反応生成物とを分離する装置と分離回収した未反応燃料を前記燃料電池本体にリサイクルする回路とを備えたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の燃料電池システム。
4. 前記分離装置は、気液分離装置であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の燃料電池システム。

5. 前記燃料電池本体に導入される燃料は、燃料電池本体から排出される排出物との間で熱交換されるようになつてゐることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の燃料電池システム。

6. 前記液体燃料がメタノールであることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第5項のいずれかに記載の燃料電池システム。

発明の詳細な説明

本発明は燃料電池システムに係り、特に液体燃料を直接燃料として使用する直接型燃料電池のシステムに関するものである。

従来、燃料電池には天然ガス等の燃料を改質して水素を作り、これを電極に供給する間接型燃料電池と、燃料をそのまま電極に供給する直接型燃料電池がある。間接型燃料電池として、燃料の沸点以上で運転する高温型燃料電池、例えば天然ガス改質燃料（主に水素）を用いた酸性質燃料電池は反応が速く電流密度が大きくとれるため、装置が小型になる利点があるが、燃料の改質プロセスでエネルギー損失が発生するとともに未反応の燃

料ガスを反応生成物と分離して回収することが困難なため、燃料の利用率が低い問題がある。

一方液体燃料直接型燃料電池は、液体燃料から炭酸ガス等のガス状反応物が気泡として容易に分離され、反応生成物のみを除きやすい利点がある。しかしこの電池は動作温度が低いため反応が遅く、単位電極面積当たりの電流密度が小さく規定の電流を得るために装置が大きくなる問題がある。液体燃料直接型燃料電池では動作温度が液体燃料の沸点近くになると、燃料のガス状物が生成し、却つて反応が阻害されるために電流密度が低くなり、また燃料の浪費量が著しく、その浪費量が50%程度に至ることもある。したがつて従来、液体燃料直接型燃料電池の動作温度は液体燃料の沸点よりも低い温度に抑えられている。

本発明の目的は、前記した従来技術の問題点を解消し、単位電極面積当たりの電流密度を大きくすることによつて装置の小型化を図り、また未反応の燃料を容易に回収することができる燃料電池システムを提供することにある。

部を電気エネルギーとして直接取り出される。

燃料循環系は、燃料タンク6から燃料電池本体に燃料を供給する燃料ポンプ7、メタノールと硫酸の混合物を加熱する熱交換器8、未反応メタノールと硫酸の混合物を冷却する熱交換器9、未反応メタノールと硫酸の混合物を燃料供給側へもどす燃料回収ポンプ10および調節弁11とから主として構成されている。

空気供給系は、送風機12、空気配管13および調節弁14からなつている。

このような燃料電池システムにおいて、燃料電池本体は自己の発熱によつて温度が上昇するが、送風機12の風量を調整することによつて、一定の温度に保たれる。また、燃料室1内の圧力は、燃料ポンプ7による加圧と調節弁11による放圧を調整することにより規定値に設定される。燃料室1内の温度は、メタノールの沸点(65°C)以上に保たれるが、圧力を上げることによつてメタノールと硫酸の混合物は、液状に保たれ、液状のまま熱交換器9、燃料回収ポンプ10、熱交換器

本発明は、燃料電池本体の動作温度を液体燃料の沸点以上とし、燃料電池本体内における燃料が液体状に維持されると、単位電極面積当たりの電流密度が著しく向上することを見い出した結果得られたものである。

以下、添付図面に基づいて本発明の実施例を説明する。

第1図は、メタノール燃料電池本体、燃料循環系および空気供給系の構成を模式的に示したものである。メタノール燃料電池本体は、燃料室1、燃料極2(負電極となる)、電解液3、空気極4(正電極となる)、及び空気室5を1単位として構成され、大出力を出す場合には、この単位セルが直列または並列に接続される。燃料室1には、メタノールと硫酸の混合液が充填されており、このメタノールは燃料極2に塗布されている白金等の触媒により活性化されH<sup>+</sup>が形成され、このH<sup>+</sup>が硫酸の電解液3を通り、空気極4に達し、空気室5の酸素と反応しH<sub>2</sub>Oを形成する。この一連の電気化学的反応の際放出されるエネルギーの一

部を電気エネルギーとして直接取り出される。

8の系路を循環する。熱交換器8において、燃料電池の排熱を利用してメタノールと硫酸の混合物が加熱される。熱交換器9において、冷却水配管15より冷却水が供給されて器内はメタノールの沸点以下に維持される。これによつて炭酸ガス等のガス状生成物とメタノールおよび硫酸の液状混合物とは気液分離され、分離されたガス状生成物は調節弁11を介して大気中に放出される。なお調節弁14は送風機12とともに空気室5内の圧力を調節して燃料室1内の圧力とほぼ等しくすることによつて、電極に加わる圧力を軽減させるようになつている。

次に第1図に示す装置において、燃料電池本体の動作温度及び圧力を変えて発生するセル電圧及び電流を測定した実験結果を第2図に示す。この実験に用いた燃料極2及び空気極4は、タンタル製焼結板に白金黒、アセチレンブラック及びテフロン粘結体を混合塗布したものであり、10cm×10cmの広さを有する。電解液3は、フェノール布のスペーサにより1mmの厚さに保たれている。

空気室 5 には毎分 20 l の空気を供給し、燃料室 1 にはメタノール 1 モルと硫酸 3 モルの比率の混合液を毎分 5 l 供給した。さらに冷却水配管 15 内には水を導入し、熱交換器 9 内のメタノールと硫酸の混合液の温度を 50 °C まで冷却している。

このような実験の結果、第 2 図に示すように燃料電池本体内の圧力を 1 気圧に維持したまま動作温度を 20 °C、50 °C の順に上げていくと、高いセル電圧が発生し電池性能が改善されるが、80 °C の動作温度ではセル電圧が急激に低下した。この現象は、燃料室 1 及び電解液 3 内にメタノールの蒸気がたまり、反応が阻害されるためと推測される。そこで燃料電池本体内の圧力を高め、メタノールを液状に維持しながら動作温度を上げたところ、70 °C (2 気圧)、100 °C (5 気圧) の条件下で高いセル電圧を示した。

またメタノールを燃料とする 5 セルの積層燃料電池において、1 ボルト (V) における発生電流を燃料電池の動作温度を変えながらメタノールを液状に維持した状態で測定した実験を行なつた。

4 気圧の燃料循環系に送り込まれる。液状メタノールは熱交換器 8 内で燃料系の排熱によつて加熱され、110 °C まで昇温し、気体の状態で燃料室 1 に送り込まれる。燃料室 1 内において、メタノールは加圧状態のもとに液状となり、発電に寄与するとともに一部の气体状メタノールも反応し発電に寄与する。未反応メタノールと炭酸ガス等の反応生成物は、反応熱によつてさらに加熱され、190 °C まで昇温して燃料電池本体外に送り出される。このガスは熱交換器 8 を通して熱交換されて 120 °C まで冷却され、次いで熱交換器 9 においてメタノールの沸点以下に冷却され液化される。これによつて液化しない炭酸ガス等の反応生成物は調整弁 11 を経て系外に放出され、液化したメタノールはポンプ 10 を介して再び燃料電池本体に供給される。

本実施例において、電解液として濃縮リン酸を用いられている。濃縮リン酸は沸点が高く、高温まで液状を保つことができるためである。ただし 200 °C を超えると、リン酸の組合が超るため、

この実験では、メタノールは電解室である硫酸と混合しており、その濃度は 1 モルである。この実験結果を第 3 図に示す。第 3 図によれば、発生電流はメタノールの沸点 (64.1 °C) 付近から高い温度になると大きくなることを示している。

以上のように第 1 図に示す装置において、燃料電池の動作温度をメタノールの沸点以上とし、燃料電池内におけるメタノールを液状に維持することによつて反応が速く単位電極面積当たりの電流密度を大きくすることができ、装置の小型化を図ることができる。また燃料電池内で発生するガス状反応物 (炭酸ガス) とメタノール及び硫酸の液状混合物とは熱交換器 9 において、気液分離操作により効率的に分離され、メタノールが回収される。

第 4 図は本発明の他の実施例を示すもので、第 1 図では空気系の排熱を利用して燃料の予熱を行つているのに対し、本図は燃料系の排熱を利用して燃料の予熱を行つている点が異なつてゐる。すなわち、燃料のメタノールは、常温、常圧のメタノールタンク 6 から燃料ポンプ 7 を介し運転圧力

燃料電池の動作温度は 190 °C とされている。

次に第 4 図に示す装置において、燃料電池の電極として、タンタル脱粘板上に白金黒とアセチレンブラックとテフロン粘結剤との混合物を塗布した電極を用い、上述した条件におけるリン酸電解液燃料電池の性能を調べ、その結果を第 5 図の A に示す。比較のため、燃料電池の動作温度 50 °C、燃料電池本体内の圧力 1 気圧における硫酸電解液燃料電池の性能を第 5 図中に B として示す。第 5 図によれば、運転圧力 4 気圧の条件で高温度 (190 °C) の燃料を液状に維持することができため、高いセル電圧が発生していることを示している。

なお第 4 図の実施例では燃料室内に気化したメタノールを供給するシステムを記載したが、第 1 図の実施例同様メタノールと電解液の混合液を気化させることなく液状で供給し、かつ液状の混合液を燃料供給系に循環させるようにすることもできる。また第 1 図および第 4 図には図示されていないが、燃料電池の燃料室 1 または空気室 5 に隣

特開昭57- 19973(4)

接して水などの冷媒を通す冷媒室を設け、この冷媒によつて燃料電池を冷却し所定の動作温度に保持するとともに冷媒の排熱を燃料の予熱に利用することもできる。

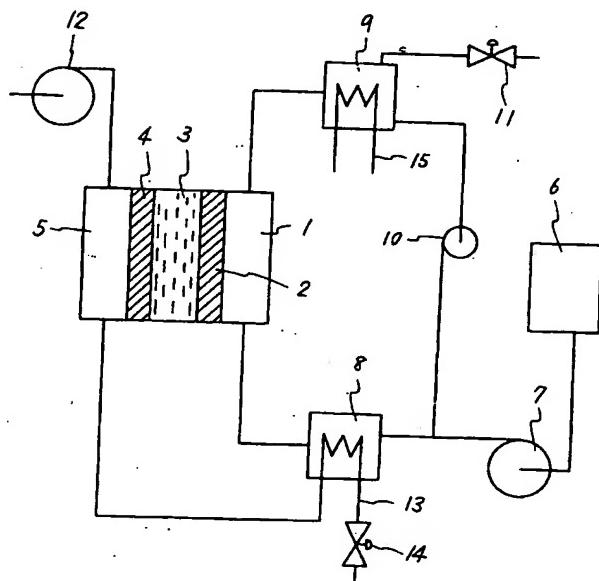
本発明において、液体燃料としてはメタノールの他にヒドラジン、エタノール、ガソリンなどの常温、常圧で液状の燃料すべてが含まれる。

以上、本発明によれば燃料電池の動作温度を高めても液体燃料の発電に対する利用率が高く、未反応の燃料と反応生成物との分離が容易であるから、燃料電池に供給される燃料の濃度を高くして高出力の発電と燃料電池の小型化を図ることができる。

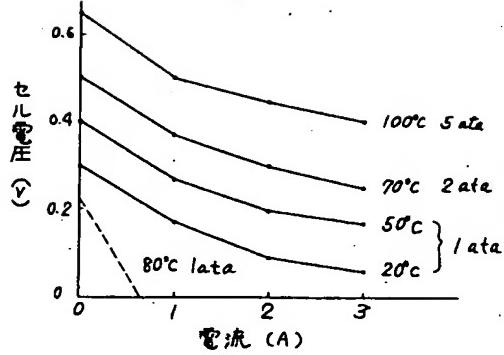
#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明の動作原理の一例を示す系統図、第2図は燃料電池の電圧一電流特性を示す図、第3図は燃料電池の動作温度と発生電流との関係を示す図、第4図は本発明の動作原理の他の例を示す系統図、第5図は燃料電池の電圧一電流特性を示す図である。

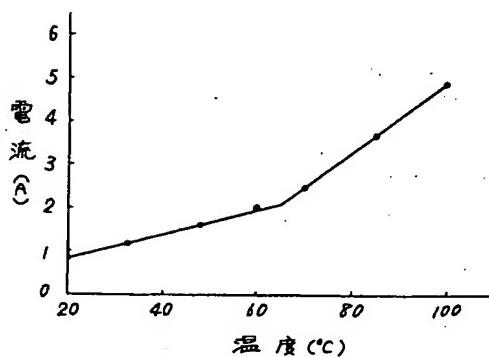
第1図



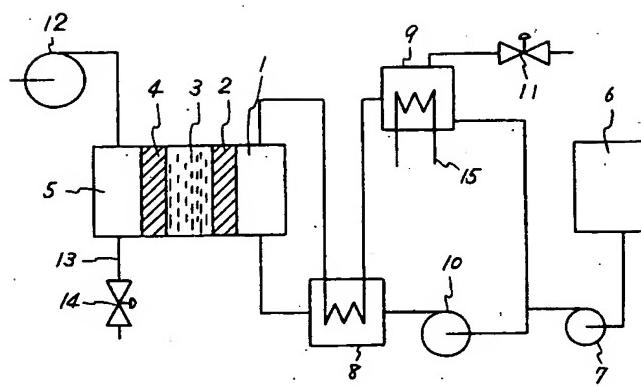
第2図



第3図



第4図



第5図

